

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-208615

(43)Date of publication of application : 12.08.1997

(51)Int.Cl. C08F 4/658
C08F 10/00

(21)Application number : 08-117679 (71)Applicant : MITSUI
PETROCHEM IND
LTD

(22)Date of filing : 13.05.1996 (72)Inventor : KOJO SHINICHI
NAKANO MASAO

(30)Priority

Priority	07309295	Priority	28.11.1995	Priority	JP
number :		date :		country :	

(54) PREPARATION OF SOLID TITANIUM CATALYST COMPONENT, CATALYST, AND METHOD FOR POLYMERIZING OLEFIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a highly active solid titanium catalyst component for polymn. of an olefin by bringing a liq. magnesium compd., a liq. titanium compd., a salt of a group VIII metal of the periodic table, and a polyether having a specified compsn. into contact with one another.

SOLUTION: A liq. magnesium compd. (A) (e.g. magnesium chloride), a liq. titanium compd. (B) (e.g. titanium tetrachloride), a salt of a group VIII metal (C) of the periodic table (e.g. F_3Cl_2), and a polyether (D) having at least two ether bonds present through a plurality of atoms (e.g. 2,2-diisopropyl-1,3-dimethoxypropane) are brought into contact with one another to obtain a solid titanium catalyst component. This solid titanium catalyst component is then combined with an org. metallic compd. (e.g. diethylaluminum chloride), and optionally an organosilane compd. having at least one alkoxy group (e.g. trimethylmethoxysilane) to obtain the objective catalyst for polymn. of an olefin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.05.2003

[Date of sending the examiner's
decision of rejection]

[Kind of final disposal of
application other than the
examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for
application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-208615

(43) 公開日 平成9年(1997)8月12日

(51) Int. Cl.⁶
C08F 4/658
10/00

識別記号
MFG

F I
C08F 4/658
10/00

MFG

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全16頁)

(21) 出願番号 特願平8-117679

(22) 出願日 平成8年(1996)5月13日

(31) 優先権主張番号 特願平7-309295

(32) 優先日 平7(1995)11月28日

(33) 優先権主張国 日本(J P)

(71) 出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 古城 真一

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 中野 政男

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

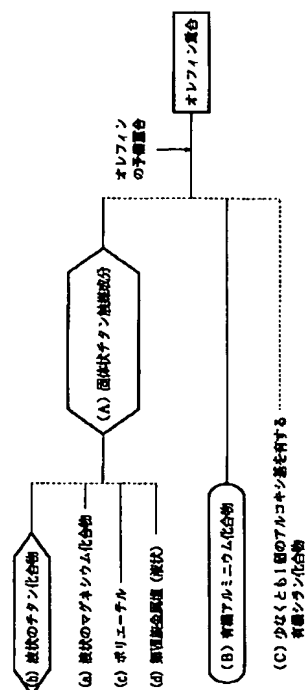
(74) 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

(54) 【発明の名称】 固体状チタン触媒成分の調製方法、触媒およびオレフィンの重合方法

(57) 【要約】

【課題】 オレフィンを高活性で重合させることができ、しかも炭素数3以上の α -オレフィンを重合させるときには高立体規則性ポリオレフィンを製造することができる固体状チタン触媒成分の調製方法、これを含む予備重合触媒、オレフィン重合用触媒、オレフィンの重合方法を提供する。

【解決手段】 液状のマグネシウム化合物、液状のチタン化合物、ポリエーテルおよび周期律表第VIII族金属塩を接触させてチタン、マグネシウム、ハロゲン、ポリエーテルおよび周期律表第VIII族金属を含有する固体状チタン触媒成分を調製する。第VIII族金属塩は、液状で接触させることが好ましい。オレフィン重合用触媒は、上記のような(A)固体状チタン触媒成分と、(B)有機金属化合物と、必要に応じて(C)少なくとも1個のアルコキシ基を有する有機シラン化合物とからなり、これら触媒成分は予備重合されている。よい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】(a)液状のマグネシウム化合物、(b)液状のチタン化合物、(c)周期律表第VIII族金属塩、および(d)複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有するポリエーテルを接触させることを特徴とする固体状チタン触媒成分の調製方法。

【請求項2】(c)周期律表第VIII族金属塩を液状で接触させることを特徴とする請求項1に記載の固体状チタン触媒成分の調製方法。

【請求項3】請求項1または2で得られる(A)固体状チタン触媒成分と、(B)有機金属化合物と、必要に応じて(C)少なくとも1個のアルコキシ基を有する有機シラン化合物とからなることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

【請求項4】請求項3に記載のオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合させることを特徴とするオレフィンの重合方法。

【請求項5】請求項1または2で得られる(A)固体状チタン触媒成分と、(B)有機金属化合物と、必要に応じて(C)少なくとも1個のアルコキシ基を有する有機シラン化合物とに、オレフィンが予備重合されていることを特徴とする予備重合触媒。

【請求項6】請求項5に記載の予備重合触媒と、必要に応じて(B)有機金属化合物および/または(C)少なくとも1個のアルコキシ基を有する有機シラン化合物とからなるオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合させることを特徴とするオレフィンの重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、エチレン、プロピレンなどの α -オレフィンを高活性で重合させることができ、しかも炭素数3以上の α -オレフィンを重合させたときには高立体規則性ポリオレフィンを製造しうる固体状チタン触媒成分の調製方法、触媒およびオレフィンの重合方法に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】従来よりポリオレフィン製造用触媒として、チタン触媒成分と有機アルミニウム化合物とから形成される触媒が広く用いられており、特にチタン触媒成分として担体担持型固体状チタン触媒成分を用いた触媒は、高い重合活性を示すことが知られている。

【0003】このような固体状チタン触媒成分のうちでも、チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび電子供与体を含む塩化マグネシウム担持型チタン触媒成分を用いた触媒は、高い重合活性を示すとともに、プロピレン、ブテンなどの炭素数3以上の α -オレフィンを重合させたときには立体規則性の高いポリオレフィンを製造することができることが知られている。

【0004】このような固体状チタン触媒成分調製時の

電子供与体として、カルボン酸エステル類を用いることが知られており、たとえば特開平3-50207号公報には、マグネシウム化合物、チタン化合物、ハロゲン含有化合物および電子供与体を、周期律表第7A族または第8族遷移金属化合物の存在下に反応させて、高立体特異性と高重合活性とを示す固体触媒成分を得る方法が提案されており、この電子供与体として、カルボン酸エステル類を用いている。

【0005】そして立体規則性のより高いポリオレフィンを製造しうる触媒（高立体特異性触媒ということがある）が種々提案されており、たとえば塩化マグネシウム担持型固体状チタン触媒成分と、有機アルミニウム化合物とともに触媒第3成分として電子供与体を用いることが提案されている。さらにこのような触媒において、固体状チタン触媒成分中の電子供与体として上記のようにカルボン酸エステル類を用い、触媒第3成分としてSi-OR（Rは炭化水素基）を有するケイ素化合物とを用いた触媒は、高立体特異性を示すことが知られている。

【0006】またたとえば特開平3-294302号公報には、上記カルボン酸エステル類に代えて2個以上のエーテル結合を有するポリエーテルを担持させた固体状チタン触媒成分を用いると、高立体特異性を示すとともに、高い重合活性を示す触媒が得られることが示されている。

【0007】本発明者は、炭素数3以上の α -オレフィンを重合させたときには立体規則性の高いポリオレフィンを製造することができるのと同時に、より一層高い重合活性を示すことができる固体状チタン触媒成分および触媒について研究したところ、(a)液状のマグネシウム化合物、(b)液状のチタン化合物、(c)周期律表第VIII族金属塩、および(d)複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有するポリエーテルを接触させ、この際好ましくは上記(c)を液状で接触させることによって上記目的を達成しうる固体状チタン触媒成分および触媒が得られることを見出して本発明を完成するに至った。

【0008】

【発明の目的】本発明は、エチレン、プロピレンなどの α -オレフィンを高活性で重合させることができ、しかも炭素数3以上の α -オレフィンを重合させたときには高立体規則性ポリオレフィンを製造することができる固体状チタン触媒成分の調製方法、およびこの固体状チタン触媒成分を含む予備重合触媒、オレフィンの重合方法を提供することを目的としている。

【0009】

【発明の概要】本発明に係る固体状チタン触媒成分の調製方法は、(a)液状のマグネシウム化合物、(b)液状のチタン化合物、(c)周期律表第VIII族金属塩、および(d)複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有するポリエーテルを接触させることを特徴としている。

上記(c)周期律表第VIII族金属塩は、液状で接触させることが好ましい。

【0010】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記で得られる(A)固体状チタン触媒成分と、(B)有機金属化合物と、必要に応じて(C)少なくとも1個のアルコキシ基を有する有機シラン化合物とからなる。

【0011】また本発明に係る予備重合触媒は、上記のような(A)固体状チタン触媒成分、(B)有機金属化合物、および必要に応じて(C)少なくとも1個のアルコキシ基を有する有機シラン化合物とに、オレフィンが予備重合されてなり、このような予備重合触媒と、必要に応じて(B)有機金属化合物および/または(C)少なくとも1個のアルコキシ基を有する有機シラン化合物とからオレフィン重合用触媒を形成してもよい。

【0012】本発明に係るオレフィンの重合方法は、上記のようなオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンを重合させており、オレフィンを高活性で重合させることができ、しかも炭素数3以上の α -オレフィンを重合させたときには高立体規則性ポリオレフィンを製造することができる。

【0013】

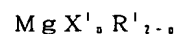
【発明の具体的説明】以下、本発明に係る固体状チタン触媒成分の調製方法、およびこの固体状チタン触媒成分を含む予備重合触媒、オレフィン重合用触媒、オレフィンの重合方法について説明する。なお本発明において、「重合」という語は単独重合だけでなく共重合をも包含した意味で用いられることがあり、「重合体」という語は単独重合体だけでなく共重合体をも包含した意味で用いられることがある。

【0014】本発明に係る固体状チタン触媒成分の調製方法では、(a)液状のマグネシウム化合物、(b)液状のチタン化合物、(c)周期律表第VIII族金属塩、および(d)複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有するポリエーテルを接触させている。以下まず固体状チタン触媒成分を調製する際に用いられる各成分を示す。

【0015】(a)液状のマグネシウム化合物

本発明では、マグネシウム化合物は液状で用いられるが、この液状のマグネシウム化合物は、マグネシウム化合物自体が液状のものであってもよく、あるいは固体状のマグネシウム化合物を液状化したものであってもよい。このようなマグネシウム化合物としては、具体的にたとえば(a-1)還元能を有するマグネシウム化合物および(a-2)還元能を有さないマグネシウム化合物を挙げることができる。

【0016】還元能を有するマグネシウム化合物(a-1)としては、たとえば下式で表わされる有機マグネシウム化合物を挙げることができる。

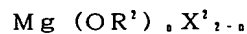


式中、 n は $0 \leq n < 2$ であり、 R^1 は水素または炭素数1~20のアルキル基、アリール基またはシクロアルキ

ル基であり、 n が0であるとき2個の R^1 は同一でも異なってもよい。 X^1 はハロゲン、水素またはアルコキシ基である。

【0017】このような還元能を有する有機マグネシウム化合物(a-1)としては、具体的にジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジアミルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジデシルマグネシウム、オクチルブチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウムなどのジアルキルマグネシウム化合物、エチル塩化マグネシウム、プロピル塩化マグネシウム、ブチル塩化マグネシウム、ヘキシル塩化マグネシウム、アミル塩化マグネシウムなどのアルキルマグネシウムハライド、ブチルエトキシマグネシウム、エチルブトキシマグネシウム、オクチルブトキシマグネシウムなどのアルキルマグネシウムアルコキシド、ブチルマグネシウムハイドライドなどが挙げられる。

【0018】還元能を有さないマグネシウム化合物(a-2)としては、たとえば下式で表わされるマグネシウム化合物を挙げることができる。



式中、 n は $0 \leq n \leq 2$ であり、 R^2 は炭素数1~20の炭化水素基であり、 n が2である場合2個の R^2 は同一でも異なってもよい。 X^2 はハロゲンまたは水素である。

【0019】このような還元能を有さないマグネシウム化合物(a-2)としては、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、沃化マグネシウム、弗化マグネシウムなどのハロゲン化マグネシウム、メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、イソプロポキシ塩化マグネシウム、ブトキシ塩化マグネシウム、オクトキシ塩化マグネシウムなどのアルコキシマグネシウムハライド、フェノキシ塩化マグネシウム、メチルフェノキシ塩化マグネシウムなどのアリロキシマグネシウムハライド、エトキシマグネシウム、イソプロポキシマグネシウム、ブトキシマグネシウム、 n -オクトキシマグネシウム、2-エチルヘキソキシマグネシウムなどのアルコキシマグネシウム、フェノキシマグネシウム、ジメチルフェノキシマグネシウムなどのアリロキシマグネシウム、水素化マグネシウムなどを挙げることができる。

【0020】還元能を有さないマグネシウム化合物(a-2)としては、さらにラウリン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウムなどのマグネシウムのカルボン酸塩、マグネシウム金属を用いることもできる。

【0021】これら還元能を有さないマグネシウム化合物(a-2)は、上述した還元能を有するマグネシウム化合物(a-1)から誘導した化合物、あるいは触媒成分の調製時に誘導した化合物であってもよい。還元能を有さないマグネシウム化合物(a-2)を、還元能を有するマグネシウム化合物(a-1)から誘導するには、たとえば還元能を

有するマグネシウム化合物(a-1)を、ポリシロキサン化合物、ハロゲン含有シラン化合物、ハロゲン含有アルミニウム化合物、エステル、アルコール、ハロゲン含有化合物、あるいはOH基または活性な炭素-酸素結合を有する化合物と接触せればよい。

【0022】マグネシウム化合物は2種以上組み合わせて用いることもできる。なお上記の還元能を有するマグネシウム化合物(a-1)および還元能を有さないマグネシウム化合物(a-2)は、たとえば触媒成分(B)として後述するようなアルミニウム、亜鉛、ホウ素、ベリリウム、ナトリウム、カリウムなどの金属化合物との錯化合物、複化合物を形成していてもよく、あるいはこれら金属化合物との混合物として用いてもよい。

【0023】これらの中でも、還元能を有さないマグネシウム化合物(a-2)が好ましく、特にハロゲン含有マグネシウム化合物が好ましく、さらにこれらの中でも塩化マグネシウム、アルコキシ塩化マグネシウム、アリロキシ塩化マグネシウムが好ましい。

【0024】固体状チタン触媒成分の調製に用いられるマグネシウム化合物としては、上述した以外のマグネシウム化合物も使用できるが、最終的に得られる固体状チタン触媒成分中において、ハロゲン含有マグネシウム化合物の形で存在することが好ましく、従ってハロゲンを含まないマグネシウム化合物を用いる場合には、調製の途中でハロゲン含有化合物と接触反応させることが好ましい。

【0025】上記のようなマグネシウム化合物のうち、マグネシウム化合物が固体である場合には、電子供与体(c-i)を用いて液状にすることができる。この電子供与体として(c-i)としては、後述するようなアルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、エーテル類、アミン類、ピリジン類などを用いることができる。

【0026】またテトラエトキシチタン、テトラ-n-プロポキシチタン、テトラ-i-プロポキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラヘキソキシチタン、テトラブトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウムなどの金属酸エステル類などを用いることもできる。これらのうちでも、アルコール類、金属酸エステル類が特に好ましく用いられる。

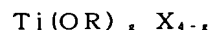
【0027】固体状マグネシウム化合物を電子供与体(c-i)に溶解させるには、固体状マグネシウム化合物と電子供与体(c-i)とを接触させ、必要に応じて加熱する方法が一般的である。この接触は、通常0~200℃好ましくは20~180℃より好ましくは50~150℃温度で行うことができる。

【0028】また上記接触は、炭化水素溶媒の共存下に行うことが好ましい。このような炭化水素溶媒として具体的には、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、テトラデカン、灯油などの脂肪族炭化水素類、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シ

クロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、シクロヘキセンのような脂環族炭化水素類、ジクロロエタン、ジクロロプロパン、トリクロロエチレン、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類などが用いられる。

【0029】(b) 液状のチタン化合物

本発明では、液状チタン化合物としては特に4価のチタン化合物が好ましく用いられる。このような4価のチタン化合物は、たとえば次式で示される。



式中、Rは炭化水素基であり、Xはハロゲン原子であり、 $0 \leq g \leq 4$ である。

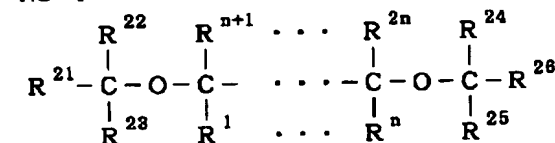
【0030】このようなチタン化合物としては、具体的には、 TiCl_4 、 TiBr_4 、 TiCl_2Br_2 などのテトラハロゲン化チタン、 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{On-C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ 、 $\text{Ti}(\text{O-iso-C}_4\text{H}_9)_3\text{Br}$ などのトリハロゲン化アルコキシチタン、 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{On-C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ などのジハロゲン化ジアルコキシチタン、 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{On-C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$ などのモノハロゲン化トリアルコキシチタン、 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{On-C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O-iso-C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O-2-エチルヘキシル})_4$ などのテトラアルコキシチタンなどが挙げられる。これらの中でもテトラハロゲン化チタンが好ましく、特に四塩化チタンが好ましい。これらのチタン化合物は2種以上組合わせて用いることもできる。上記の液状チタン化合物は、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、芳香族炭化水素に希釈して用いてもよい。

【0031】(c) ポリエーテル

本発明では、複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有するポリエーテル（以下単にポリエーテルという）が用いられる。このポリエーテルとしては、エーテル結合間に存在する原子が、炭素、ケイ素、酸素、窒素、リン、ホウ素、硫黄あるいはこれらから選択される2種以上である化合物などを挙げることができる。このうちエーテル結合間の原子に比較的高い置換基が結合しており、2個以上のエーテル結合間に存在する原子に複数の炭素原子が含まれた化合物が好ましく、たとえば下記式で示されるポリエーテルが好ましい。

【0032】

【化1】



【0033】（式中、nは $2 \leq n \leq 10$ の整数であり、

$R^1 \sim R^{16}$ は炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基であり、任意の $R^1 \sim R^{16}$ 、好ましくは $R^1 \sim R^{12}$ は共同してベンゼン環以外の環を形成していてもよく、主鎖中に炭素以外の原子が含まれていてもよい。）

【0034】このようなポリエーテルとしては、具体的には、2-(2-エチルヘキシル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2-フェニル-1,3-ジメトキシプロパン、2-クミル-1,3-ジメトキシプロパン、2-(2-フェニルエチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(2-シクロヘキシルエチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(p-クロロフェニル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(ジフェニルメチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(1-ナフチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(2-フルオロフェニル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(1-デカヒドロナフチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(p-t-ブチルフェニル)-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジシクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジエチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-プロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-ベンジル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-エチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-フェニル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-シクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス(p-クロロフェニル)-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス(2-シクロヘキシルエチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-イソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-(2-エチルヘキシル)-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジフェニル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジベンジル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス(シクロヘキシルメチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジエトキシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジ-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジ-t-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジネオペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-フェニル-2-ベンジル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-シクロヘキシルメチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,3-ジフェニル-1,4-ジエトキシブタン、2,3-ジシクロヘキシル-1,4-ジエトキシブタン、2,2-ジベンジル-1,4-ジエトキシブタン、2,3-ジシクロヘキシル-1,4-ジエトキシブタン、2,3-ジイソプロピル-1,4-ジエトキシブタン、2,2-ビス(p-メチルフェニル)

-1,4-ジメトキシブタン、2,3-ビス(p-クロロフェニル)-1,4-ジメトキシブタン、2,3-ビス(p-フルオロフェニル)-1,4-ジメトキシブタン、2,4-ジフェニル-1,5-ジメトキシペンタン、2,5-ジフェニル-1,5-ジメトキシヘキサン、2,4-ジイソプロピル-1,5-ジメトキシペンタン、2,4-ジイソブチル-1,5-ジメトキシペンタン、2,4-ジイソアミル-1,5-ジメトキシペンタン、3-メトキシメチルテトラヒドロフラン、3-メトキシメチルジオキサン、1,2-ジイソブトキシプロパン、1,2-ジイソブトキシエタン、1,3-ジイソアミロキシエタン、1,3-ジイソアミロキシプロパン、1,3-ジイソネオペンチロキシエタン、1,3-ジネオペンチロキシプロパン、2,2-テトラメチレン-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ペンタメチレン-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ヘキサメチレン-1,3-ジメトキシプロパン、1,2-ビス(メトキシメチル)シクロヘキサン、2,8-ジオキサスピロ5,5ウンデカン、3,7-ジオキサビシクロ[3,3,1]ノナン、3,7-ジオキサビシクロ[3,3,0]オクタン、3,3-ジイソブチル-1,5-オキソノナン、6,6-ジイソブチルジオキシヘプタン、1,1-ジメトキシメチルシクロペンタン、1,1-ビス(ジメトキシメチル)シクロヘキサン、1,1-ビス(メトキシメチル)ビシクロ2,2,1ヘプタン、1,1-ジメトキシメチルシクロペンタン、2-メチル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-エトキシメチル-1,3-ジエトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソプロピル-2-イソアミル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2-シクロヘキシル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソプロピル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソブチル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2-シクロヘキシル-2-エトキシメチル-1,3-ジエトキシシクロヘキサン、2-シクロヘキシル-2-エトキシメチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソプロピル-2-エトキシメチル-1,3-ジエトキシシクロヘキサン、2-イソブチル-2-エトキシメチル-1,3-ジエトキシシクロヘキサン、2-イソブチル-2-エトキシメチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、トリス(p-メトキシフェニル)ホスフィン、メチルフェニルビス(メトキシメチル)シラン、ジフェニルビス(メトキシメチル)シラン、メチルシクロヘキシルビス(メトキシメチル)シラン、ジ-t-ブチルビス(メトキシメチル)シラン、シクロヘキシル-t-ブチルビス(メトキシメチル)シラン、i-プロピル-t-ブチルビス(メトキシメチル)シランなどが挙げられる。これらのうちでも、1,3-ジエーテル類が好ましく用いられ、特に、2,2-ジイソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソ

ペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジシクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス(シクロヘキシルメチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジフェニル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロペンチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパンなどが好ましく用いられる。これらのポリエーテルは2種以上併用することもできる。

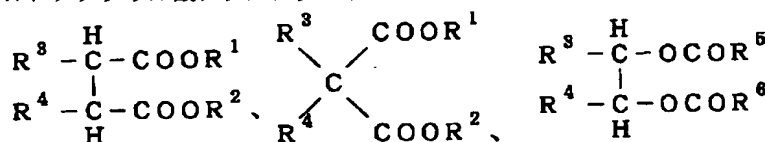
【0035】また固体状チタン触媒成分を調製する際には、ポリエーテルとともに他の電子供与体を併用してもよく、たとえばアルコール類、フェノール類、ケトン、アルデヒド、カルボン酸、有機酸ハライド、有機酸または無機酸のエステル、エーテル、酸アミド、酸無水物、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアネート、含窒素環状化合物、含酸素環状化合物などが挙げられる。より具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、オレイルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、クミルアルコール、イソプロピルアルコール、イソプロピルベンジルアルコールなどの炭素数1~18のアルコール類、トリクロロメタノール、トリクロロエタノール、トリクロロヘキサノールなどの炭素数1~18のハロゲン含有アルコール類、2-エトキシエタノール、2-プロポキシエタノール、2-ブトキシエタノールなどの炭素数3~20のアルコキシ基含有アルコール類、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ノニルフェノール、クミルフェノール、ナフトールなどの低級アルキル基を有してもよい炭素数6~20のフェノール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンゾキノンなどの炭素数3~15のケトン類、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素数2~15のアルデヒド類、ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロト

ン酸エチル、シクロヘキサカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチルなどの炭素数2~18の有機酸エステル類、フタル酸ジクロリド、アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリドなどの炭素数2~15の酸ハライド類、メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテルなどの炭素数2~20のエーテル類、酢酸N,N-ジメチルアミド、安息香酸N,N-ジエチルアミド、トルイル酸N,N-ジメチルアミドなどの酸アミド類、メチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリベンジルアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどのアミン類、アセトニトリル、ベンゾニトリル、トリニトリルなどのニトリル類、無水酢酸、無水フタル酸、無水安息香酸などの酸無水物、ピロール、メチルピロール、ジメチルピロールなどのピロール類、ピロリン；ピロリジン；インドール；ピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ジメチルピリジン、エチルメチルピリジン、トリメチルピリジン、フェニルピリジン、ベンジルピリジン、塩化ピリジンなどのピリジン類、ピペリジン類、キノリン類、イソキノリン類などの含窒素環状化合物、テトラヒドロフラン、1,4-シネオール、1,8-シネオール、ピノールフラン、メチルフラン、ジメチルフラン、ジフェニルフラン、ベンゾフラン、クマラン、フタラン、テトラヒドロピラン、ピラン、ジテドロピランなどの環状含酸素化合物などが挙げられる。

【0036】また上記の有機酸エステルとして、下記一般式で示される骨格を有する多価カルボン酸エステルを特に好ましい例として挙げることができる。

【0037】

【化2】



【0038】上記式中、R¹は置換または非置換の炭化水素基、R²、R³、R⁴は、水素あるいは置換または非置換の炭化水素基、R⁵、R⁶は、水素あるいは置換または非置換の炭化水素基であり、好ましくはその少なくとも

も一方は置換または非置換の炭化水素基である。またR⁵とR⁶とは互いに連結されて環状構造を形成していてもよい。炭化水素基R¹~R⁶が置換されている場合の置換基は、N、O、Sなどの異原子を含み、たとえば、C-

O-C、COOR、COOH、OH、SO₃H、-C-N-C-、NH₂などの基を有する。

【0039】このような多価カルボン酸エステルとしては、具体的には、コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、メチルコハク酸ジエチル、 α -メチルグルタル酸ジイソブチル、メチルマロン酸ジエチル、エチルマロン酸ジエチル、イソプロピルマロン酸ジエチル、ブチルマロン酸ジエチル、フェニルマロン酸ジエチル、ジエチルマロン酸ジエチル、ジブチルマロン酸ジエチル、マレイン酸モノオクチル、マレイン酸ジオクチル、マレイン酸ジブチル、ブチルマレイン酸ジブチル、ブチルマレイン酸ジエチル、 β -メチルグルタル酸ジイソプロピル、エチルコハク酸ジアルリル、フマル酸ジ-2-エチルヘキシル、イタコン酸ジエチル、シトラコン酸ジオクチルなどの脂肪族ポリカルボン酸エステル、1,2-シクロヘキサンカルボン酸ジエチル、1,2-シクロヘキサンカルボン酸ジイソブチル、テトラヒドロフタル酸ジエチル、ナジック酸ジエチルなどの脂環族ポリカルボン酸エステル、フタル酸モノエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸メチルエチル、フタル酸モノイソブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸エチルイソブチル、フタル酸ジ n -プロピル、フタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジ n -ブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジ n -ヘプチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジ n -オクチル、フタル酸ジネオペンチル、フタル酸ジデシル、フタル酸ベンジルブチル、フタル酸ジフェニル、ナフタリンジカルボン酸ジエチル、ナフタリンジカルボン酸ジブチル、トリメリット酸トリエチル、トリメリット酸ジブチルなどの芳香族ポリカルボン酸エステル、3,4-フランジカルボン酸などの異節環ポリカルボン酸エステルなどが挙げられる。

【0040】また多価カルボン酸エステルの他の例としては、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジイソブチル、セバシン酸ジイソプロピル、セバシン酸ジ n -ブチル、セバシン酸ジ n -オクチル、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシルなどの長鎖ジカルボン酸のエステルなどを挙げることできる。カルボン酸エステルのうちでは、多価カルボン酸エステル特にフタル酸エステル類を用いることが好ましい。

【0041】さらに他の電子供与体として、後述するような少なくとも1個のアルコキシ基を有する有機シラン化合物(C)、水、あるいはアニオン系、カチオン系、非イオン系の界面活性剤などを用いることもできる。これら他の電子供与体は2種以上併用することもできる。本発明では、ポリエーテル以外の電子供与体としては、置換アルコール類、酸無水物、カルボン酸エステル類が好ましい。

【0042】(d) 第VIII族金属塩

周期律表第VIII族金属は、具体的にはFe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ptなどであり、これらのうちでもFe、CoおよびNiが好ましい。本発明では、第

VIII族金属塩として、これら金属のハロゲン化物、アルコキシ化合物が好ましく用いられ、さらにFeハロゲン化物、Coハロゲン化物、Niハロゲン化物が好ましく用いられる。特にFeCl₂、CoCl₂、NiCl₂などの塩化物が好ましく用いられる。

【0043】固体状チタン触媒の調製方法

本発明に係る固体状チタン触媒成分の調製方法では、上記のような(a)液状のマグネシウム化合物と、(b)液状のチタン化合物と、(c)ポリエーテルと、(d)周期律表第VII

11族金属塩を接触させて固形物として固体状チタン触媒成分を得ているが、各成分の接触方法は特に限定されず、種々の方法により接触させることができる。

【0044】図1に、固体状チタン触媒成分の調製工程、この固体状チタン触媒成分を含むオレフィン重合用触媒の調製工程例を示す。各成分の接触は、必要に応じて炭化水素溶媒の存在下に行うことができる。炭化水素溶媒としては、固体マグネシウム化合物(a)を電子供与体(c-i)に溶解させるときに用いられたような炭化水素溶媒を用いることができる。

【0045】また固体状チタン触媒成分を調製する際には、これらの化合物に加えて、他の電子供与体、担体および反応助剤などとして用いられる珪素、リン、アルミニウムなどを含む有機化合物あるいは無機化合物などを用いてもよい。担体としては、Al₂O₃、SiO₂、B₂O₃、MgO、CaO、TiO₂、ZnO、SnO₂、BaO、ThO、さらにはスチレン-ジビニルベンゼン共重合体などの樹脂などが用いられ、特にAl₂O₃、SiO₂、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体が好ましく用いられる。

【0046】以下に固体状チタン触媒成分の調製工程をより具体的に数例示す。下記において特に限定のないマグネシウム化合物はハロゲン含有マグネシウム化合物であることが好ましく、液状マグネシウム化合物は、通常電子供与体(c-i)および必要に応じて炭化水素溶媒を含有するマグネシウム化合物溶液である。また有機アルミニウム化合物としては、後述するような有機金属化合物(B)を用いることができる。

【0047】(1) 液状マグネシウム化合物(a)を、有機アルミニウム化合物と接触させて固体を析出させながら液状チタン化合物(b)と接触させる。この過程において、ポリエーテル(c)および第VIII族金属塩(d)を少なくとも1回接触生成物と接触させる。

(2) 液状の有機マグネシウム化合物(a)と、担体との接触物に、液状チタン化合物(b)、ポリエーテル(c)および第VIII族金属塩(d)を接触させる。この際、予め担体と液状有機マグネシウム化合物(a)との接触物をハロゲン含有化合物をおよび/または有機アルミニウム化合物と接触させてもよい。

(3) 液状マグネシウム化合物(a)と、担体との接触物に、液状チタン化合物(b)、ポリエーテル(c)および第VI

II族金属塩(d)を接触させる。

【0048】(4) 液状マグネシウム化合物(a)、液状チタン化合物(b)、および必要に応じて炭化水素溶媒を含む溶液と、担体、ポリエーテル(c)および第VIII族金属塩(d)と接触させる。

【0049】(5) 液状マグネシウム化合物(a)と、液状チタン化合物(b)とを接触させた後、ポリエーテル(c)および第VIII族金属塩(d)と接触させる。

(6) 液状の有機マグネシウム化合物(a)をハロゲン含有化合物と接触させた後、液状チタン化合物(b)と接触させる。この過程において、ポリエーテル(c)および第VII族金属塩(d)を少なくとも1回用いる。

【0050】(7) 液状マグネシウム化合物(a)を、ポリエーテル(c)、第VIII族金属塩(d)およびチタン化合物(b)と接触させる。

(8) 液状マグネシウム化合物(a)とチタン化合物(b)とを、ポリエーテル(c)の存在下または非存在下で接触させる。この接触過程において、ポリエーテル(c)および第VIII族金属塩(d)を少なくとも1回用いる。

【0051】(9) 液状マグネシウム化合物(a)に第VIII族金属塩(d)を溶解させた後、チタン化合物(b)およびポリエーテル(c)と接触させる。

【0052】(10) (1)～(9)で得られた固形物に、さらにチタン化合物(b)を接触させる。

(11) (1)～(10)で得られた固形物に、さらにポリエーテル(c)およびチタン化合物(b)を接触させる。

【0053】本発明では、上記のような調製方法において、第VIII族金属塩(d)を液状で接触させることが好ましい。上記の調製方法のうちでも(9)が特に好ましい。上記のような各成分の接触は、通常 -70°C ～ 200°C 好ましくは -50°C ～ 150°C さらに好ましくは -30 ～ 130°C の温度で行われる。固体状チタン触媒成分を調製する際に用いられる各成分の量は調製方法によって異なり一概に規定できないが、たとえばマグネシウム化合物1モル当り、ポリエーテル(c)は0.01～1.0モル好ましくは0.1～5モルの量で、チタン化合物(b)は0.01～1.000モル好ましくは0.1～2.00モルの量で、第VIII族金属塩(d)は、0.001～1モル好ましくは0.005～0.5モルの量で用いることができる。

【0054】本発明では、このようにして得られた固形物(固体状チタン触媒成分)をそのまま用いることができるが、この固形物を 0 ～ 200°C の炭化水素溶媒で洗浄して用いることが好ましい。

【0055】洗浄溶媒としては、たとえばヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、セタンなどの脂肪族炭化水素、トルエン、キシレン、ベンゼンなどの非ハロゲン系芳香族炭化水素、クロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、*m*-ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、 α 、 α 、 α -トリクロロトルエン、*o*-クロロトルエン、塩化ベンゼン、2-クロロ塩化ベンジルなどのハロゲン含有

芳香族炭化水素などが用いられる。これらのうち、脂肪族炭化水素、ハロゲン含有芳香族炭化水素が好ましく用いられる。

【0056】固形物の洗浄に際しては、炭化水素溶媒は、固形物1gに対して通常通常1～10000ml好ましくは5～5000mlより好ましくは10～1000mlの量で用いられる。この洗浄は、室温でのヘキサン洗浄によってチタンが脱離することがなくなるまで行うことが好ましい。

10 【0057】上記のようにして得られる固体状チタン触媒成分は、チタン、マグネシウム、ハロゲン、ポリエーテルおよび周期律表第VIII族金属を含有している。具体的に固体状チタン触媒成分は、チタンを、0.1～1.0重量%好ましくは0.2～7.0重量%特に好ましくは0.3～5.0重量%の量で、マグネシウムとハロゲンとを合計で、95～30重量%好ましくは90～40重量%特に好ましくは85～50重量%の量で、ポリエーテルを1～35重量%好ましくは3～30重量%特に好ましくは5～25重量%の量で、周期律表第VIII族金属塩を0.05～2.0重量%好ましくは0.1～1.5重量%特に好ましくは0.15～1.0重量%の量で含有していることが望ましい。

【0058】本発明に係る固体状チタン触媒成分は、上記のようにチタン、マグネシウム、ハロゲン、ポリエーテルおよび周期律表第VIII族金属を含有しているが、これらとともに必要に応じて他の成分を含有していてもよい。上記のような本発明に係る固体状チタン触媒成分(A)は、オレフィン重合用触媒成分として用いると、オレフィンを極めて高活性で重合させることができるとともに、高立体規則性のポリオレフィンを製造することができる。

【0059】(B)有機金属化合物

本発明において、オレフィン重合用触媒を形成する際には、上記のような固体状チタン触媒成分(A)とともに有機金属化合物が用いられる。この有機金属化合物としては、具体的には、有機アルミニウム化合物、第I族金属とアルミニウムとの錯アルキル化合物などを挙げることができる。

【0060】このような有機アルミニウム化合物は、たとえば下記式で示される。



(式中、 R^1 は炭素数1～12の炭化水素基であり、Xはハロゲンまたは水素であり、nは1～3である。)

R^1 は、炭素数1～12の炭化水素基たとえばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には、トリメチルアルミニウ

ム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、イソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライドなどが挙げられる。

【0061】また有機アルミニウム化合物として、下記



上記式において、 R^a は上記と同様であり、 Y は $-OR^b$ 基、 $-OSiR^c$ 基、 $-OAlR^d$ 基、 $-NR^e$ 基、 $-SiR^f$ 基または $-N(R^g)AlR^h$ 基であり、 n は1~2であり、 R^b 、 R^c 、 R^d および R^e はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などであり、 R^f は水素、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、 R^g および R^h はメチル基、エチル基などである。

【0062】このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には、以下のような化合物が挙げられる。



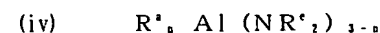
ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシドなど、



$Et_2Al(OSiMe_3)$ 、 $(iso-Bu)_2Al(OSiMe_3)$ 、 $(iso-Bu)_2Al(OSiEt_3)$ など、



$Et_2AlOAlEt_2$ 、 $(iso-Bu)_2AlOAl(iso-Bu)_2$ など、



Me_2AlNEt_2 、 $Et_2AlNHMe$ 、 $Me_2AlNHEt$ 、 $Et_2AlN(Me, Si)_2$ 、 $(iso-Bu)_2AlN(Me, Si)_2$ など、



$(iso-Bu)_2AlSiMe_3$ など、



$Et_2AlN(Me) - AlEt_2(iso-Bu)_2AlN(Et)Al(iso-Bu)_2$ など。

【0063】さらにこれに類似した化合物、たとえば酸素原子、窒素原子を介して2以上のアルミニウムが結合した有機アルミニウム化合物を挙げることもできる。より具体的に、 $(C_2H_5)_2AlOAl(C_2H_5)_2$ 、 $(C_2H_5)_2AlOAl(C_4H_9)_2$ 、 $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ など、さらにメチルアルミノキサンなどのアルミノキサン類を挙げることもできる。

【0064】上記のような有機金属化合物のうちでも、 R^a, Al 、 $R^a, Al(OR^b)_2$ 、 $R^a, Al(OAlR^d)_2$ で表わされる有機アルミニウム化合物が好ましく用いられる。

【0065】また第I族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物は、下記一般式で示される。



(M^1 はLi、Na、Kであり、 R^1 は炭素数1~15の炭化水素基である)

具体的には、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_4H_9)_4$ などが挙げられる。本発明では、上記の有機金属化合物(B)は、2種以上併用することもできる。

【0066】(C)有機シラン化合物

本発明に係るオレフィン重合用触媒を調製する際には、上記のような固体状チタン触媒成分(A)、有機金属化合物(B)とともに、下記一般式(i)で示される少なくとも1個のアルコキシ基を有する有機シラン化合物が用いられる。



(式中、 R および R^1 は炭化水素基であり、 n は1、2または3である。)

このような式で示される有機シラン化合物としては、具体的には、下記のような化合物が挙げられる。

【0068】トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、*t*-ブチルメチルジメトキシシラン、*t*-ブチルメチルジエトキシシラン、*t*-アミルメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ビス*o*-トリルジメトキシシラン、ビス*m*-トリルジメトキシシラン、ビス*p*-トリルジメトキシシラン、ビス*p*-トリルジエトキシシラン、ビスエチルフェニルジメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、 γ -クロルプロピルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、*n*-ブチルトリエトキシシラン、フ

エニルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、クロルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、メチルトリアリロキシ(allyloxy)シラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシシラン)、ビニルトリアセトキシシラン、ジメチルテトラエトキシジシロキサンなど。またケイ酸エチル、ケイ酸ブチルなどを用いることもできる。

【0069】本発明では、上記式(i)で示される有機シラン化合物は、特に下記式(ii)で示されることが好ましい。



(式中、 n は1、2または3であり、 n が1であるとき、 R^a は2級または3級の炭化水素基であり、 n が2または3であるとき、 R^a の少なくとも1つは2級または3級の炭化水素基であり、 R^a は同じであっても異なってもよく、 R^b は炭素数1~4の炭化水素基であって、 $(4-n)$ が2または3であるとき、 OR^b は同じであっても異なってもよい。)

この式(ii)で示されるような嵩高い基を有する有機シラン化合物において、2級または3級の炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロペンテニル基、シクロペンタジエニル基、置換基を有するこれらの基および Si に隣接する炭素が2級または3級である炭化水素基が挙げられる。より具体的に、置換シクロペンチル基としては、2-メチルシクロペンチル基、3-メチルシクロペンチル基、2-エチルシクロペンチル基、2- n -ブチルシクロペンチル基、2,3-ジメチルシクロペンチル基、2,4-ジメチルシクロペンチル基、2,5-ジメチルシクロペンチル基、2,3-ジエチルシクロペンチル基、2,3,4-トリメチルシクロペンチル基、2,3,5-トリメチルシクロペンチル基、2,3,4-トリエチルシクロペンチル基、テトラメチルシクロペンチル基、テトラエチルシクロペンチル基などのアルキル基を有するシクロペンチル基が挙げられる。

【0070】置換シクロペンテニル基としては、2-メチルシクロペンテニル基、3-メチルシクロペンテニル基、2-エチルシクロペンテニル基、2- n -ブチルシクロペンテニル基、2,3-ジメチルシクロペンテニル基、2,4-ジメチルシクロペンテニル基、2,5-ジメチルシクロペンテニル基、2,3,4-トリメチルシクロペンテニル基、2,3,5-トリメチルシクロペンテニル基、2,3,4-トリエチルシクロペンテニル基、テトラメチルシクロペンテニル基、テトラエチルシクロペンテニル基などのアルキル基を有するシクロペンテニル基が挙げられる。

【0071】置換シクロペンタジエニル基としては、2-メチルシクロペンタジエニル基、3-メチルシクロペンタジエニル基、2-エチルシクロペンタジエニル基、2- n -ブチルシクロペンテニル基、2,3-ジメチルシクロペンタジエニル基、2,4-ジメチルシクロペンタジエニル基、2,5-ジメチルシクロペンタジエニル基、2,3-ジエチルシクロ

ペンタジエニル基、2,3,4-トリメチルシクロペンタジエニル基、2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル基、2,3,4-トリエチルシクロペンタジエニル基、2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、2,3,4,5-テトラエチルシクロペンタジエニル基、1,2,3,4,5-ペンタメチルシクロペンタジエニル基、1,2,3,4,5-ペンタエチルシクロペンタジエニル基などのアルキル基を有するシクロペンタジエニル基が挙げられる。

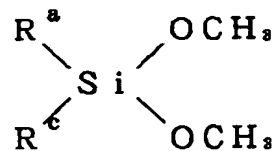
【0072】また Si に隣接する炭素が2級炭素である炭化水素基としては、 i -プロピル基、 s -ブチル基、 s -アミル基、 α -メチルベンジル基などが挙げられ、 Si に隣接する炭素が3級炭素である炭化水素基としては、 t -ブチル基、 t -アミル基、 α , α' -ジメチルベンジル基、アドマンチル基などが挙げられる。

【0073】このような式(ii)で示される有機シラン化合物としては、 n が1である場合には、シクロペンチルトリメトキシシラン、2-メチルシクロペンチルトリメトキシシラン、2,3-ジメチルシクロペンチルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシラン、 iso -ブチルトリエトキシシラン、 t -ブチルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、2-ノルボルナントリメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシランなどのトリアルコキシシラン類が挙げられ、 n が2である場合には、ジシクロペンチルジエトキシシラン、 t -ブチルメチルジメトキシシラン、 t -ブチルメチルジエトキシシラン、 t -アミルメチルジエトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシランなどのジアルコキシシラン類が挙げられる。

【0074】また式(ii)で示される有機シラン化合物のうち、 n が2である場合には、特に下記のような式(iii)で示されるジメトキシシラン化合物を好ましく挙げることができる。

【0075】

【化3】



$\dots (iii)$

【0076】式中、 R^a および R^c は、それぞれ独立して、シクロペンチル基、置換シクロペンチル基、シクロペンテニル基、置換シクロペンテニル基、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、あるいは、 Si に隣接する炭素が2級炭素または3級炭素である炭化水素基である。

【0077】このような式(iii)で示される有機シラン化合物としては、たとえば、ジシクロペンチルジメトキ

10

20

30

40

50

シシラン、ジシクロペンテニルジメトキシシラン、ジシクロペンタジエニルジメトキシシラン、ジ-*t*-ブチルジメトキシシラン、ジ(2-メチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(3-メチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2-エチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2,3-ジメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2,4-ジメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2,5-ジメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2,3-ジエチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4-トリメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,5-トリメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4-トリエチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(テトラメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(テトラエチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2-メチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(3-メチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2-エチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2-*n*-ブチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3-ジメチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2,4-ジメチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2,5-ジメチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4-トリメチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,5-トリメチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4-トリエチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(テトラメチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(テトラエチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2-メチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(3-メチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2-エチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2-*n*-ブチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3-ジメチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,4-ジメチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,5-ジメチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3-ジエチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4-トリメチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4-トリエチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4,5-テトラエチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(1,2,3,4,5-ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(1,2,3,4,5-ペンタエチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ-*t*-アミルジメトキシシラン、ジ(α , α' -ジメチルベンジル)ジメトキシシラン、ジ(アドマンチル)ジメトキシシラン、ジ(アドマンチル-*t*-ブチルジメトキシシラン、シクロペンチル-*t*-ブチルジメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジ*s*-ブチルジメトキシシラン、ジ*s*-アミルジメトキシシラン、イソプロ

ピル-*s*-ブチルジメトキシシランなどが挙げられる。

【0078】さらに式(ii)で示される有機シラン化合物として、*n*が3である場合には、トリシクロペンチルメトキシシラン、トリシクロペンチルエトキシシラン、ジシクロペンチルメチルメトキシシラン、ジシクロペンチルエチルメトキシシラン、ジシクロペンチルメチルエトキシシラン、シクロペンチルジメチルメトキシシラン、シクロペンチルジエチルメトキシシラン、シクロペンチルジメチルエトキシシランなどのモノアルコキシシラン類などが挙げられる。

【0079】これらのうち、エチルトリエトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、*t*-ブチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ビス*p*-トリルジメトキシシラン、*p*-トリルメチルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ヘキセニルトリエトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシラン、トリシクロペンチルメトキシシラン、シクロペンチルジメチルメトキシシランおよび式(iii)で示されるジメトキシシラン類などが好ましい。特に式(iii)で示されるジメトキシシラン類が好ましく、具体的に、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ジ-*t*-ブチルジメトキシシラン、ジ(2-メチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(3-メチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ-*t*-アミルジメトキシシランなどが好ましい。これらは、2種以上併用することもできる。

【0080】オレフィン重合用触媒

本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記のような(A)固体状チタン触媒成分と、(B)有機金属化合物と、必要に応じて(C)少なくとも1個のアルコキシ基を有する有機シラン化合物とから形成される。

【0081】本発明では、これら各成分(A)、(B)および必要に応じて(C)からオレフィン重合用触媒を形成する際には、必要に応じて他の成分を用いることもでき、たとえば前述したポリエーテル化合物、2,6-置換ピペリジン類、2,5-置換ピペリジン類、*N,N,N',N'*-テトラメチルメチレンジアミン、*N,N,N',N'*-テトラエチルメチレンジアミンなどの置換メチレンジアミン類、1,3-ジベンジルイミダゾリジン、1,3-ジベンジル-2-フェニルイミダゾリジンなどの置換イミダゾリジン類などの含窒素電子供与体、トリエチルホスファイト、トリ*n*-プロピルホスファイト、トリイソプロピルホスファイト、トリ*n*-ブチルホスファイト、トリイソブチルホスファイト、ジエチル*n*-ブチルホスファイト、ジエチルフェニルホスファイトなどの亜リン酸エステル類などリン含有電子供与体、2,6-置換テトラヒドロピラン類、2,5-置換テトラ

ヒドロピラン類などの含酸素電子供与体などを用いることもでき、これらを2種以上併用することもできる。また本発明では、上記のような各成分から予備重合触媒が形成されていてもよい。

【0082】予備重合触媒は、上記の固体状チタン触媒成分(A)、有機金属化合物(B)および必要に応じて有機シラン化合物(C)の存在下に、オレフィン類などを予備(共)重合させることにより形成される。

【0083】予備重合時に用いられるオレフィン類としては、たとえば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素数2以上の α -オレフィンが挙げられる。また後述するような他のビニル化合物、ポリエン化合物を予備重合時に用いることもできる。これらは2種以上併用してもよい。

【0084】予備重合で用いられる α -オレフィンは、後述する本重合で用いられる α -オレフィンと同一であっても、異なってもよい。本発明では、予備重合を行う方法に特に制限はなく、たとえばオレフィン類、ポリエン化合物が液状となる状態で行うこともできるし、また不活性溶媒の共存下で行うこともでき、さらには気相条件下で行うことも可能である。このうち不活性溶媒の共存下、該不活性溶媒にオレフィン類および各触媒成分を加え、比較的温和な条件下で予備重合を行うことが好ましい。この際、生成した予備重合体が重合媒体に溶解する条件下に行なってもよいし、溶解しない条件下に行なってもよいが、溶解しない条件下に行うことが好ましい。

【0085】予備重合は、通常約-20~+100℃好ましくは約-20~+80℃さらに好ましくは-10~+40℃で行なうことが望ましい。また予備重合は、バッチ式、半連続式、連続式のいずれにおいても行うことができる。

【0086】予備重合では、本重合における系内の触媒濃度よりも高い濃度の触媒を用いることができる。予備重合における触媒成分の濃度は、用いられる触媒成分などによっても異なるが、固体状チタン触媒成分(A)の濃度は、重合容積1リットル当たり、チタン原子換算で、通常約0.001~5000ミリモル好ましくは約0.01~1000ミリモル特に好ましくは0.1~500ミリモルであることが望ましい。

【0087】有機金属化合物(B)は、固体状チタン触媒成分(A)1g当たり0.01~2000g好ましくは0.03~1000gさらに好ましくは0.05~200gの予備(共)重合体が生成するような量で用いられ、

固体状チタン触媒成分中のチタン1モル当たり、通常約0.1~1000モル好ましくは約0.5~500モル特に好ましくは1~100モルの量で用いられる。

【0088】また予備重合時には、有機シラン化合物(C)を、固体状チタン触媒成分(A)中のチタン原子1モル当たり通常0.01~50モル好ましくは0.05~30モルさらに好ましくは0.1~10モルの量で必要に応じて用いることができる。

【0089】なお予備重合においては、水素などの分子量調節剤を用いることもできる。上記のようにして予備重合触媒が懸濁状態で得られる場合には、次工程の(本)重合において、予備重合触媒は、懸濁状態のままでも用いることもできるし、懸濁液から生成した予備重合触媒を分離して用いることもできる。

【0090】上記のような予備重合触媒は、通常、有機金属化合物(B)、有機シラン化合物(C)とともにオレフィン重合触媒を形成するが、予備重合触媒のみをオレフィン重合用触媒として用いることができる場合もある。予備重合時に、有機シラン化合物(C)が用いられないときには、予備重合触媒とともに有機シラン化合物(C)を用いてオレフィン重合用触媒を形成すればよい。

【0091】なお本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記のような各成分以外にも、オレフィンの重合に有用な他の成分を含むことができる。

【0092】オレフィンの重合方法

本発明に係るオレフィンの重合方法では、上記のような固体状チタン触媒成分(A)、有機金属化合物触媒成分(B)および必要に応じて有機シラン化合物(C)からなるオレフィン重合用触媒あるいは予備重合触媒を含む触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合させている。

【0093】このようなオレフィンとしては、具体的に、予備重合で用いられるものと同様の炭素数2以上の α -オレフィンを用いることができ、さらにシクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-エチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどのシクロオレフィン、スチレン、ジメチルスチレン類、アリルナフタレン、アリルノルボルナン、ビニルナフタレン類、アリルトルエン類、アリルベンゼン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロヘプタン、アリルトリアルキルシラン類などのビニル化合物などを用いることもできる。

【0094】これらのうち、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキサン、ジメチルスチレン、アリルトリメチルシラン、アリルナフタレンなどが好ましく用いられる。

【0095】さらにオレフィンにジエン化合物を少量共

重合させることもできる。このようなジエン化合物としては、具体的に、1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,4-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、6-メチル-1,6-オクタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、6-エチル-1,6-オクタジエン、6-プロピル-1,6-オクタジエン、6-ブチル-1,6-オクタジエン、6-メチル-1,6-ノナジエン、7-メチル-1,6-ノナジエン、6-エチル-1,6-ノナジエン、7-エチル-1,6-ノナジエン、6-メチル-1,6-デカジエン、7-メチル-1,6-デカジエン、6-メチル-1,6-ウンデカジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン、イソプレン、ブタジエン、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネンおよびジシクロペンタジエンなどが挙げられる。これらは、2種以上組合わせて用いてもよい。

【0096】本発明では、重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法あるいは気相重合法いずれにおいても実施することができる。重合がスラリー重合の反応形態を採る場合、反応溶媒としては、前述の不活性有機溶媒を用いることもできるし、反応温度において液状のオレフィンを用いることもできる。

【0097】重合に際しては、固体状チタン触媒成分(A)または予備重合触媒は、重合容積1リットル当たりチタン原子に換算して、通常は約0.001~100ミリモル、好ましくは約0.005~20ミリモルの量で用いられる。

【0098】有機金属化合物(B)は、該化合物(B)中の金属原子が重合系中のチタン原子1モルに対し、通常約1~2000モル好ましくは約2~500モルとなるような量で用いられる。

【0099】有機シラン化合物(C)は、用いても用いなくてもよいが、有機金属化合物(B)の金属原子1モルに対し、通常約0.001モル~10モル好ましくは0.01モル~5モルの量で必要に応じて用いられる。

【0100】なおこの重合時に特に予備重合触媒を用いると、有機金属化合物(B)、有機シラン化合物(C)のいずれも用いなくてもよい場合がある。予備重合触媒とともに、成分(B)および/または(C)とからオレフィン重合用触媒が形成されるときには、これら各成分(B)、(C)は上記のような量で用いることができる。

【0101】重合時に水素を用いれば、得られる重合体の分子量を調節することができ、メルトフローレートの大い重合体得られる。本発明に係るオレフィンの重合方法では、オレフィン種類、重合の形態などによっても異なるが、重合は、通常通常約20~300℃好ましくは約50~150℃の温度で、また常圧~100kg/cm²好ましくは約2~50kg/cm²の圧力下で行なわれる。

【0102】本発明の重合方法においては、重合を、バ

ッチ式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行なうことができる。さらに重合を、反応条件を変えて2段以上に分けて行うこともできる。

【0103】本発明では、オレフィンの単独重合体を製造してもよく、また2種以上のオレフィンからランダム共重合体またはブロック共重合体などを製造してもよい。

【0104】

【発明の効果】上記のような本発明に係る固体状チタン触媒成分を含むオレフィン重合用触媒を用いると、オレフィンを極めて高い活性で重合させることができ、しかも炭素数3以上の α -オレフィンを重合させたときには立体規則性の高いポリオレフィンを製造することができる。

【0105】

【実施例】次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。以下の実施例および比較例において、ポリオレフィンの嵩比重; J I S K 6 7 2 1 に準じて測定した。

ポリオレフィンの沸騰ヘプタン抽出残率; 重合終了後のパウダー分を抽出残が恒量になるまで沸騰ヘプタンでソックスレー抽出して求めた。

【0106】

【実施例1】

【固体状チタン触媒成分(A-1)の調製】無水塩化マグネシウム7.14g(75ミリモル)、デカン37.5mlおよび2-エチルヘキシルアルコール35.1ml(225ミリモル)を混合し、130℃で2時間加熱して均一溶液とした。この均一溶液中に、2,2-ジイソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン2.12g(11.27ミリモル)を添加し、130℃にてさらに1時間攪拌混合して溶解させた。

【0107】次いで、この溶液中にFeCl₃を0.95g(7.5ミリモル)添加して、130℃にて1時間攪拌混合して溶解させた。このようにして得られた均一溶液を室温まで冷却した後、-20℃に保持された四塩化チタン200ml(1.8モル)中に1時間にわたって全量滴下した。滴下後、得られた溶液の温度を4時間かけて110℃に昇温し、110℃で2時間攪拌した。

【0108】2時間の反応終了後、熱濾過にて固体部を採取し、この固体部を275mlのTiCl₄にて再懸濁させた後、再び110℃で2時間加熱した。反応終了後、熱濾過にて固形部を採取し、110℃デカンおよびヘキサンを用いて洗浄した。この洗浄を、洗浄液中にチタン化合物が検出されなくなるまで行なった。

【0109】上記のようにして固体状チタン触媒成分(A-1)のヘキサンスラリーが得られた。固体状チタン触媒成分(A-1)(ヘキサンスラリー)の一部を採取して乾燥させて、この触媒成分の組成を分析した。

【0110】固体状チタン触媒成分(A-1)は、Tiを3.0重量%、Mgを15.9重量%、Clを52.5重量%、Feを2.8重量%、2,2-ジイソプロピル-1,3-ジメトキシプロパンを19.0重量%含有していた。

【0111】〔本重合〕内容積1リットルのオートクレーブに精製ヘプタン400mlを装入し、プロピレン雰囲気60℃にて、トリエチルアルミニウム0.4ミリモル、ジシクロベンチルジメトキシシラン0.4ミリモルおよび上記で得られた固体状チタン触媒成分(A-1)をチタン原子換算で0.004ミリモル装入した後、水素75mlを加えた後、70℃に昇温し、これを1時間保持してプロピレンを重合させた。重合中、圧力は5kg/cm²Gに保った。重合終了後、生成重合体を含むスラリーを濾過し、白色顆粒状重合体(パウダー)と液相部とに分離した。結果を表1に示す。表中、液相部から回収した重合体を、溶媒可溶ポリマーとして示す。

【0112】

【実施例2】

〔固体状チタン触媒成分(A-2)の調製〕FeCl₃ 0.95g(7.5ミリモル)に代えて、CoCl₂ 0.97g(7.5ミリモル)を用いたこと以外は実施例1と同様にして固体状チタン触媒成分(A-2)を調製した。実施例1と同様にしてこの触媒成分の組成を分析した。

【0113】固体状チタン触媒成分(A-2)は、Tiを3.4重量%、Mgを15.7重量%、Clを54.0重量%、Coを2.5重量%、2,2-ジイソプロピル-1,3-ジメトキシプロパンを18.5重量%含有していた。

【0114】〔本重合〕固体状チタン触媒成分(A-1)に代えて固体状チタン触媒成分(A-2)を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてプロピレンを重合させた。結果を表1に示す。

【0115】

【実施例3】

〔固体状チタン触媒成分(A-3)の調製〕FeCl₃の添加量を0.095g(0.75ミリモル)としたこと以外は実施例1と同様にして固体状チタン触媒成分(A-3)を調製した。実施例1と同様にしてこの触媒成分の組成を分析した。

【0116】固体状チタン触媒成分(A-3)は、Tiを2.9重量%、Mgを17.5重量%、Clを55.0重量%、Feを0.3重量%、2,2-ジイソプロピル-1,3-ジメトキシプロパンを18.5重量%含有していた。

【0117】〔本重合〕固体状チタン触媒成分(A-1)に代えて固体状チタン触媒成分(A-3)を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてプロピレンを重合させた。結果を表1に示す。

【0118】

【実施例4】

〔固体状チタン触媒成分(A-4)の調製〕FeCl₃の添

加量を1.90g(15ミリモル)としたこと以外は実施例1と同様にして固体状チタン触媒成分(A-3)を調製した。実施例1と同様にしてこの触媒成分の組成を分析した。

【0119】固体状チタン触媒成分(A-4)は、Tiを2.7重量%、Mgを15.5重量%、Clを53.0重量%、Feを5.1重量%、2,2-ジイソプロピル-1,3-ジメトキシプロパンを17.3重量%含有していた。

【0120】〔本重合〕固体状チタン触媒成分(A-1)に代えて固体状チタン触媒成分(A-4)を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてプロピレンを重合させた。結果を表1に示す。

【0121】

【比較例1】

〔固体状チタン触媒成分(A-5)の調製〕FeCl₃を使用しなかったこと以外は実施例1と同様の操作を行って固体状チタン触媒成分(A-5)を調製した。実施例1と同様にしてこの触媒成分の組成を分析した。

【0122】固体状チタン触媒成分(A-5)は、Tiを3.0重量%、Mgを17.0重量%、Clを55.0重量%、2,2-ジイソプロピル-1,3-ジメトキシプロパンを19.1重量%含有していた。

【0123】〔本重合〕固体状チタン触媒成分(A-1)に代えて固体状チタン触媒成分(A-5)を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてプロピレンを重合させた。結果を表1に示す。

【0124】

【比較例2】

〔固体状チタン触媒成分(A-6)の調製〕無水塩化マグネシウム7.14g(75ミリモル)、デカン37.5mlおよび2-エチルヘキシルアルコール35.1ml(225ミリモル)を混合し、130℃で2時間加熱して均一溶液とした。その後、この溶液中に無水フタル酸1.67g(11.5ミリモル)を添加し、130℃にてさらに1時間攪拌混合して、無水フタル酸を上記の均一溶液に溶解させた。

【0125】次いで、この溶液中にFeCl₃を0.93g添加して、130℃にて1時間攪拌混合して溶解させた。このようにして得られた均一溶液を室温まで冷却した後、-20℃に保持された四塩化チタン200ml(1.8モル)中に1時間にわたって全量滴下した。滴下後、得られた溶液の温度を4時間かけて110℃に昇温し、110℃に達したところでジイソブチルフタレート5.03ml(18.8ミリモル)を添加した。さらに2時間上記の温度で攪拌した。

【0126】2時間の反応終了後、熱濾過にて固体部を採取し、この固体部を275mlのTiCl₄にて再懸濁させた後、再び110℃で2時間加熱した。反応終了後、熱濾過にて固形部を採取し、110℃デカンおよびヘキサンを用いて洗浄した。この洗浄を、洗浄液中にチ

タン化合物が検出されなくなるまで行なった。実施例1と同様にしてこの触媒成分の組成を分析した。

【0127】固体状チタン触媒成分(A-6)は、Tiを2.2重量%、Mgを19.0重量%、Clを57.5重量%、Feを2.7重量%、ジイソブチルフタレートを13.3重量%含有していた。

【0128】〔本重合〕固体状チタン触媒成分(A-1)に代えて固体状チタン触媒成分(A-6)を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてプロピレンを重合させた。結果を表1に示す。

【0129】

【比較例3】

〔固体状チタン触媒成分(A-7)の調製〕無水塩化マグネシウム20g(210ミリモル)、FeCl₃ 3.80g(30ミリモル)、フタル酸ジ*n*-ブチル4.45g

(16ミリモル)を振動ボールミル用の容器(ステンレス製の円筒型、内容積1l、直径が10mmの磁性ボールを見かけ容積で約50%充填)に入れた。これを振幅が6mm、振動数が30Hzの振動ボールミルに取付け、20時間共粉砕を行うことによって共粉砕固体が得られた。得られた共粉砕物5gを四塩化チタン50ml(0.45ミリモル)中に懸濁させ、120℃で2時間反応させた。固体生成物を濾過によって採取し、60℃のトルエン(80ml)で10回洗浄した。これを、40℃にて減圧乾燥し、目的とする固体触媒成分を得た。実施例1と同様にしてこの触媒成分の組成を分析した。

10

【0130】固体状チタン触媒成分(A-7)は、Tiを2.8重量%、Mgを16.0重量%、Clを56.0重量%、Feを2.7重量%、フタル酸ジ*n*-ブチルを15.7重量%含有していた。

【0131】〔本重合〕固体状チタン触媒成分(A-1)に代えて固体状チタン触媒成分(A-7)を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてプロピレンを重合させた。結果を表1に示す。

【0132】

【比較例4】

〔固体状チタン触媒成分(A-8)の調製〕フタル酸ジ*n*-ブチル4.45g(16ミリモル)の代えて2,2-ジイソプロピル-1,3-ジメトキシプロパンを6.48g(30ミリモル)を使用したこと以外は、比較例3と同様にして固体状チタン触媒成分(A-8)を調製した。

【0133】固体状チタン触媒成分(A-8)は、Tiを1.5重量%、Mgを18.5重量%、Clを50.0重量%、Feを2.0重量%、2,2-ジイソプロピル-1,3-ジメトキシプロパンを14.6重量%含有していた。

【0134】〔本重合〕固体状チタン触媒成分(A-1)に代えて固体状チタン触媒成分(A-8)を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてプロピレンを重合させた。結果を表1に示す。

【0135】

【表1】

	ポリマー収量(g)		重合活性		パウダーポリマー物性	
	パウダー分	溶媒可溶分	Tiあたりの活性 (g-PP/ミリモルTi)	触媒あたりの活性 (g-PP/g-cat.)	嵩比重 (g/ml)	沸騰ヘプタン抽出残率 (%)
実施例1	135.1	1.2	34100	21300	0.38	98.24
実施例2	130.1	1.1	32800	23300	0.37	98.20
実施例3	141.2	1.2	35600	21600	0.37	98.26
実施例4	134.5	1.1	33900	19100	0.38	98.23
比較例1	103.7	1.1	26200	16400	0.37	98.23
比較例2	44.7	1.1	11500	5300	0.39	97.09
比較例3	44.8	0.6	6800	3100	0.33	96.84
比較例4	26.6	1.0	7400	2900	0.34	97.12
比較例5	173.8	0.1	21700	5600	0.37	99.51

【0136】

【比較例5】

〔固体状チタン触媒成分(A-9)の調製〕無水塩化マグネシウム7.14g(75ミリモル)、デカン37.5mlおよび2-エチルヘキシルアルコール35.1ml(225ミリモル)を混合し、130℃で2時間加熱して均一

溶液とした。この均一溶液中に、2-ブトキシエタノール1.47ml(11.25ミリモル)を添加し、130℃にてさらに1時間攪拌混合して溶解させた。

【0137】次いで、この溶液中にFeCl₃を0.95g(7.5ミリモル)添加して、130℃にて1時間攪拌混合して溶解させた。このようにして得られた均一

50

溶液を室温まで冷却した後、 -20°C に保持された四塩化チタン 200ml (1.8 モル) 中に 1 時間にわたって全量滴下した。滴下後、得られた溶液の温度を 4 時間かけて 110°C に昇温し、 110°C に達したところでジイソブチルフタレート 5.03ml (18.8 ミリモル) を添加して、さらに 2 時間上記温度で攪拌した。

【0138】 2 時間の反応終了後、熱濾過にて固体部を採取し、この固体部を 275ml の $1,2,4$ -トリクロロベンゼンにて再懸濁させた後、 130°C で 1 時間加熱した。反応終了後、熱濾過にて固形部を採取し、 130°C 10デカンおよびヘキサンを用いて洗浄した。この洗浄を、洗浄液中にチタン化合物が検出されなくなるまで行なった。

【0139】上記のようにして固体状チタン触媒成分(A-4)のヘキサンスラリーが得られた。固体状チタン触媒成分(A-9) (ヘキサンスラリー)の一部を採取して乾燥させて、この触媒成分の組成を分析した。

【0140】固体状チタン触媒成分(A-9)は、Tiを 1.5 重量%、Mgを 17.0 重量%、Clを 56.0 重量%、Feを 2.1 重量%、ジイソブチルフタレートを 20 17.3 重量%含有していた。

【0141】【予備重合触媒の調製】窒素置換された 200ml のガラス製反応器に、精製ヘキサン 100ml を入れ、トリエチルアルミニウム 2 ミリモル、ジシクロペンチルジメトキシシラン 0.4 ミリモルおよび上記で

得られた固体状チタン触媒成分(A-9)をチタン原子換算で 0.2 ミリモル装入した後、 1.0 リットル/時間の量でプロピレンを 1 時間供給した。

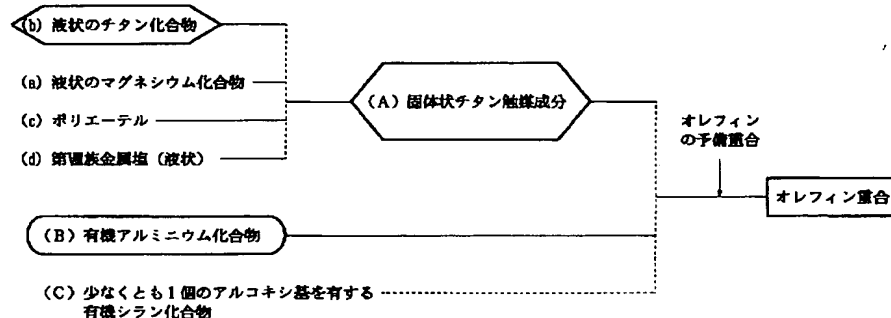
【0142】プロピレン供給終了後、濾過により得られた固体部を精製ヘキサンで 2 回洗浄した後、得られた予備重合触媒をデカンに再懸濁して触媒瓶に全量移液した。固体状チタン触媒成分(A-9) 1g あたりの予備重合量は 3g であった。この予備重合触媒には、固体状チタン触媒成分(A-9) 1g 当り 12.3mg のTiが残存していた。

【0143】【本重合】内容積 1 リットルのオートクレーブに精製ヘプタン 400ml を装入し、プロピレン雰囲気で 60°C にて、トリエチルアルミニウム 0.4 ミリモル、ジシクロペンチルジメトキシシラン 0.4 ミリモルおよび上記で得られた予備重合触媒をチタン原子換算で 0.008 ミリモル装入した後、水素 100ml を加えた後、 70°C に昇温し、これを 1 時間保持してプロピレンを重合させた。重合中、圧力は $5\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ に保った。重合終了後、生成重合体を含むスラリーを濾過し、白色顆粒状重合体と液相部とに分離した。結果を表1に示す。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係る固体状チタン触媒成分の調製工程例およびオレフィン重合用触媒の調製工程例を示す。

【図1】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.